

**Japanese Patent Application Laid-Open No. 2002-241124**

**[Title of the Invention] Mesoporous silica, mesoporous silica complex, and process for producing the same**

**[Abstract]**

**Provided are a film-shaped mesoporous silica and a mesoporous silica complex that are superior both in selectivity to water/oil system and permeability (flux), superior also in thermal stability (hot water resistance), and favorably used as a ceramic film such as a separation film or the like especially in the food processing and other industries where a hot-water sterilization treatment or the like is required, and a method of efficiently producing the same.**

**The film-shaped mesoporous silica has uniform mesopores (micropores) having a functional group bound onto the surface and having an orderly periodic structure, characterized in that a hydrophobic group is introduced to the surface functional groups of the micropores.**

**[What is Claimed is]**

**[Claim 1] A film-shaped mesoporous silica having uniform mesopores (micropores) having a functional group bound onto the surface and having an orderly periodic structure, characterized in that a hydrophobic group is introduced to the surface functional groups of the micropores mesoporous silica.**

**[Claim 2] The mesoporous silica according to Claim 1, wherein the hydrophobic group is an alkyl group having 1 to 6 carbons.**

**[Claim 3] The mesoporous silica according to Claim 1 or 2, wherein the diameter of the micropores is 1.0 to 3.0 nm and the volume of the micropores is 0.5 to 1.0 cc/g.**

**[Claim 4] The mesoporous silica according to any of Claims 1 to 3, wherein the hydrophobicity index in water adsorption test [amount of water absorbed when (p/p<sub>0</sub>) is 0.9] is 50 cc/g STP or less.**

**[Claim 5] The mesoporous silica according to any of Claims 1 to 4, wherein the orderly periodic structure of mesoporous silica is preserved without breakdown even when the mesoporous silica is exposed to a hydrothermal environment at 90°C for 72 hours.**

**[Claim 6] The mesoporous silica according to any of Claims 1 to 5, wherein the water/ethanol separation index in water/ethanol separation pervaporation test is 7 or more.**

**[Claim 7] A mesoporous silica complex, having film-shaped mesoporous silicas according to any of Claims 1 to 6 laminated on a porous supporting material.**

**[Claim 8] A method of producing a mesoporous silica characterized by blending and stirring a solution containing a surfactant and a solution or dispersion liquid containing a Si source, holding the gel generated in a tightly sealed container at a predetermined temperature, baking the resulting gel formed for removal of the surfactant, and subjecting the mesoporous material obtained to a hydrophobilizing treatment at a predetermined temperature.**

**[Claim 9] The method of producing a mesoporous silica according to Claim 8, wherein the hydrophobilizing treatment is carried out by placing the mesoporous material in a tightly sealed container, adding a hydrophobilizing agent thereto to an extent that the mesoporous material is immersed, and holding the mesoporous material at a temperature of 60°C or more.**

**[Claim 10] A method of producing a mesoporous silica complex, characterized by immersing a porous supporting material in a solution or dispersion liquid containing a Si source, adding the porous supporting material together with the solution or dispersion liquid containing a Si source to a solution containing a surfactant, holding the gel generated and the porous supporting material in a tightly sealed container at a predetermined temperature, baking the resulting gel formed for removal of the surfactant, and subjecting the mesoporous material obtained to a hydrophobilizing treatment at a predetermined temperature.**

**[Claim 11] The method of producing a mesoporous silica complex according to Claim 10, wherein the hydrophobilizing treatment is carried out by placing the mesoporous material in a tightly sealed container, adding a hydrophobilizing agent thereto to an extent that the mesoporous material is immersed, and holding the mesoporous material at a temperature of 60°C or more**

**[Claim 12] A method of producing a mesoporous silica, characterized by blending and stirring a solution containing a surfactant and a solution or dispersion liquid containing a Si source having a hydrophobic group, holding the gel generated in a tightly sealed container at a predetermined temperature, and then baking the gel.**

**[Claim 13] A method of producing a mesoporous silica complex, characterized by immersing a porous supporting material in a solution or dispersion liquid containing a Si source having a hydrophobic group, adding the porous supporting material together with the solution or dispersion liquid containing a Si source to a solution containing a surfactant, holding the gel generated and the porous supporting material in a tightly sealed container at a predetermined temperature, and baking the gel for removal of the surfactant.**

**[Detailed Description of the Invention]**

**[0001]**

**[Technical Field] The present invention relates to a mesoporous silica, a mesoporous silica complex, and a process of producing the same. In particular, it relates to a mesoporous silica and a mesoporous silica complex that is superior both in selectivity to water/oil system and permeability (flux), superior also in thermal stability (hot water resistance), and favorably used as a ceramic film such as a separation film or the like especially in the food processing and other industries where a hot-water sterilization treatment or the like is required, and a method of efficiently producing the same.**

**[0002]**

**[Background Art] Recently, mesoporous silicas containing uniform mesopores (having a**

uniform micropore diameter) represented by MCM-41 (JP-A No. 5-503499) and FSM-16 (J. Am. Chem. Soc., 114, 10834, 1992) are attracting a lot of attention. The mesoporous silicas, which are produced by using a micellar structure of a surfactant as a template, have a structure wherein micropores uniform in diameter at the nanometer size are distributed periodically; and the micropore diameter depends on the carbon-chain length of the surfactant. Accordingly, the mesoporous silicas have the advantages in the uniformity in micropore diameter and of allowing proper control of the micropore diameter. Because of the advantages described above, it is expected that a mesoporous silica film prepared from these mesoporous silicas becomes a high-fractionation separation film or a high-performance catalyst carrier; and synthetic methods for them were proposed (e.g., Chem. Commun., 2147, 1998 and J. Memb. Sci., 182, 235, 2001).

[0003] All inorganic films including the mesoporous silica films are generally superior in chemical and mechanical strengths compared to organic polymer films, and have been used recently in various applications. Among them, silicalite, a kind of zeolite, which exhibits a higher oil selectivity in water/oil systems, has been studied for application as a pervaporation film. For example, a hydrophobilized silicalite film ("Membrane", 22,205,1997), silylated MCM-41 and MCM-48 particles (J. Phys. Chem., B, 101, 9436, 1997), and silylated MCM-41 particles (Chem. Lett. 1, 1999) were proposed.

[0004]

[Problem to be solved by the invention] However, silicalite has the drawbacks of the smaller-diameter pores and lower flux (permeability). It is necessary to use a porous material having larger pores for improvement in flux, but in such a case, the selectivity of the material decreases. In view of the tradeoff between improvements in flux (permeability) and selectivity, it is currently not possible to obtain an inorganic pervaporation film satisfying both of the properties.

[0005] It is also not possible currently to obtain a film-shaped mesoporous silica satisfying the requirements in improving both flux (permeability) and selectivity, although some

**silylated mesoporous silica particles were proposed.**

**[0006] In addition, mesoporous silicas are lower in thermal stability (hot water resistance) and thus have the problem that they cannot be used efficiently in the food processing and other industries where a hot-water sterilization treatment or the like is required.**

**[0007] The present invention was made in view of the problems described above, and an object thereof is to provide a film-shaped mesoporous silica and a mesoporous silica complex that are superior both in selectivity to water/oil system and permeability (flux), superior also in thermal stability (hot water resistance), and favorably used as a ceramic film such as a separation film or the like especially in the food processing and other industries where a hot-water sterilization treatment or the like is required and a method of efficiently producing the same.**

**[0008]**

**[Summary of the Invention] After intensive studies to attain the object, noticing that it was necessary to control the diameter of micropores to a certain size in order, increase the hydrophobicity of the internal surface of micropores for improvement in selectivity and in thermal stability (hot water resistance) because water is involved in the breakdown of the mesoporous silica structure to overcome the antinomy between flux and selectivity, i.e., to increase selectivity while maintaining the flux, the present inventors have found that it was possible to attain the object by introducing a hydrophobic group to the functional groups on the micropore surface (for example, by substituting the OH groups on the micropore surface with an alkyl group having 1 to 6 carbons), and completed the present invention. Accordingly, the present invention provides the following mesoporous silicas and mesoporous silica complexes and the process of producing the same.**

**[0009] [1] A film-shaped mesoporous silica having uniform mesopores (micropores) having a functional group bound onto the surface and having an orderly periodic structure characterized in that a hydrophobic group is introduced to the surface functional groups of the micropores mesoporous silica.**

**[0010] [2] The mesoporous silica according to [1] wherein the hydrophobic group is an alkyl group having 1 to 6 carbons.**

**[0011] [3] The mesoporous silica according to [1] or [2] wherein the diameter of the micropores is 1.0 to 3.0 nm and the volume of the micropores is 0.5 to 1.0 cc/g.**

**[0012] [4] The mesoporous silica according to any of [1] to [3] wherein the hydrophobicity index in water adsorption test [amount of water absorbed when (p/p<sub>0</sub>) is 0.9] is 50 cc/g STP or less.**

**[0013] [5] The mesoporous silica according to any of [1] to [4] wherein the orderly periodic structure of mesoporous silica is preserved without breakdown even after the mesoporous silica is exposed to a hydrothermal environment at 90°C for 72 hours.**

**[0014] [6] The mesoporous silica according to any of [1] to [5] wherein the water/ethanol separation index in water/ethanol separation pervaporation test is 7 or more.**

**[0015] [7] A mesoporous silica complex having multiple film-shaped mesoporous silicas according to any of [1] to [6] laminated on a porous supporting material.**

**[0016] [8] A method of producing a mesoporous silica characterized by blending and stirring a solution containing a surfactant and a solution or dispersion liquid containing a Si source, holding the gel generated in a tightly sealed container at a predetermined temperature, baking the resulting gel formed for removal of the surfactant, and subjecting the mesoporous material obtained to a hydrophobilizing treatment at a predetermined temperature**

**[0017] [9] The method of producing a mesoporous silica according to [8], wherein the hydrophobilizing treatment is carried out by placing the mesoporous material in a tightly sealed container, adding a hydrophobilizing agent thereto to an extent that the mesoporous material is immersed, and holding the mesoporous material at a temperature of 60°C or more.**

**[0018] [10] A method of producing a mesoporous silica complex characterized by**

immersing a porous supporting material in a solution or dispersion liquid containing a Si source, adding the porous supporting material together with a solution or dispersion liquid containing a Si source to a solution containing a surfactant, holding the sol and the porous supporting material generated in a tightly sealed container at a predetermined temperature, baking the resulting gel formed for removal of the surfactant, and subjecting the mesoporous material obtained to a hydrophobilizing treatment at a predetermined temperature.

[0019] [11] The method of producing a mesoporous silica complex according to [10] wherein the hydrophobilizing treatment is carried out by placing the mesoporous material in a tightly sealed container, adding a hydrophobilizing agent thereto to an extent that the mesoporous material is immersed, and holding the mesoporous material at a temperature of 60°C or more.

[0020] [12] A method of producing a mesoporous silica characterized by blending and stirring a solution containing a surfactant and a solution or dispersion liquid containing a Si source having a hydrophobic group, holding the gel generated in a tightly sealed container at a predetermined temperature, and then baking the gel.

[0021] [13] A method of producing a mesoporous silica complex characterized by immersing a porous supporting material in a solution or dispersion liquid containing a Si source having a hydrophobic group, adding the porous supporting material together with a solution or dispersion liquid containing a Si source to a solution containing a surfactant, holding the gel generated and the porous supporting material in a tightly sealed container at a predetermined temperature, and baking the gel for removal of the surfactant.

[0022]

[Best mode for carrying out the invention] Hereinafter, embodiments of the mesoporous silica and the mesoporous silica complex according to the invention and the process of producing the same will be described respectively in detail.

[0023] The mesoporous silica according to the present invention is a film-shaped

**mesoporous silica having uniform mesopores (micropores) having a functional group bound onto the surface and having an orderly periodic structure, characterized in that the surface functional groups of the micropores are substituted with a hydrophobic group.**

**[0024] The hydrophobic group for use in the present invention is, for example, an alkyl group having 1 to 6 carbons.**

**[0025] Examples of the hydrophobilizing agents for introducing the hydrophobic group to the surface functional groups of mesoporous silica include silylating agents such as trimethylchlorosilane, triethylchlorosilane, and dimethylchlorosilane, and the like (the compounds above are used in method (a) of the process of producing the mesoporous silica according to the present invention described below).**

**[0026] In addition, the methods of introducing a hydrophobic group, for example an alkyl group having 1 to 6 carbons, directly onto mesoporous silica include, for example, a method by using the alkylated silicon-containing compound described below (for example, methyl orthosilicate or the like) as a Si source (the compound above is used in method (b) of the process of producing the mesoporous silica according to the present invention described below).**

**[0027] The hydrophobicity index as determined in the water adsorption test described below [amount of water absorbed when (p/p<sub>0</sub>) is 0.9] is preferably 50 cc/g STP or less.**

**[0028] In addition, the separation index of the mesoporous silica according to the present invention as determined in the water/ethanol separation test described below is preferably 7 or more.**

**[0029] Further, the mesoporous silica according to the present invention preferably retains the orderly periodic structure of mesoporous silica without breakdown after the hot water resistance test described below.**

**[0030] The mesoporous silica according to the present invention may be a mesoporous silica complex prepared by laminating the film-shaped mesoporous silica described above on a porous supporting material.**



**[0031] Examples of the porous supporting materials according to the present invention include porous materials of alumina, cordierite, zirconia, titania, stainless steel, and the like.**

**[0032] The mesoporous silica according to the present invention may be produced, for example, by the following two methods: methods (a) and (b).**

**[0033] The method (a) is characterized by having the steps of blending and stirring a solution containing a surfactant and a solution or dispersion liquid containing a Si source, holding the gel generated in a tightly sealed container at a predetermined temperature, baking the gel for removal of the surfactants, and subjecting the mesoporous material obtained to a hydrophobilizing treatment (introduction of a hydrophobic group) at a predetermined temperature.**

**[0034] The hydrophobilizing treatment may be carried out, for example, by placing a mesoporous material in a tightly sealed container, adding a hydrophobilizing agent to the mesoporous material to an extent that the mesoporous material is immersed, and holding the mixture at a temperature of 60°C or more. The hydrophobilizing agents described above may be used in the treatment.**

**[0035] An example of the process of producing a mesoporous silica complex by the method (a) is to hold a porous supporting material in a solution or dispersion liquid containing a Si source, add the porous supporting material and the solution or dispersion liquid containing a Si source to a solution containing a surfactant, heat the gel generated and the porous supporting material in a tightly sealed container at a predetermined temperature, immerse the mixture for removal of the surfactant, and subjecting the mesoporous material obtained to a hydrophobilizing treatment at a predetermined temperature.**

**[0036] For example, the hydrophobilizing treatment can be performed by placing a mesoporous material in a tightly sealed container, adding a hydrophobilizing agent thereto to an extent that the mesoporous material is immersed, and holding the mesoporous material at a temperature of 60°C or more. The hydrophobilizing agents described**

above may be used in the treatment.

[0037] The method (b) is characterized by having the steps of blending and stirring a solution containing a surfactant and a solution or dispersion liquid containing a Si source having a hydrophobic group, for example an alkyl group having 1 to 6 carbons, holding the gel generated in a tightly sealed container at a predetermined temperature, and baking the product.

[0038] An example of the method of producing a mesoporous silica complex by using the method (b) is a method characterized by immersing a porous supporting material in a solution or dispersion liquid containing a Si source having a hydrophobic group, for example an alkyl group having 1 to 6 carbons, adding the porous supporting material and the solution or dispersion liquid containing a Si source to a solution containing a surfactant, holding the gel generated and the porous supporting material in a tightly sealed container at a predetermined temperature, and then baking the product.

[0039] By the methods of producing a complex described above, it is possible to form a thin film of mesoporous silica having a diameter of 1.0 to 3.0 nm on a porous supporting material. The thin film is resistant to exfoliation even when touched with a finger, superior both in selectivity and permeability, as well as superior in heat stability.

[0040] Examples of the surfactants for use in the present invention include cetyltrimethylammonium bromide (CTAB); cetyltrimethylammonium, cetyltrimethyl phosphonium, octadecyltrimethyl phosphonium, benzyltrimethylammonium, cetylpyridinium, myristyltrimethylammonium, decyltrimethylammonium, dodecyltrimethylammonium, and dimethyldidodecyl ammonium; and the like.

[0041] Examples of the Si sources for use in the present invention include the first kinds of silicone compounds such as colloidal silica, sodium silicate, silicon alkoxide, tetramethylammonium silicate, and tetraethyl orthosilicate (TEOS), and the second kinds of silicone compounds such as methyl orthosilicate, ethyl orthosilicate, butyl orthosilicate; and the like. The first kinds of silicone compounds are used in the method (a), while both

the first and second kinds of silicone compounds are used in the method (b). When the first and second kinds of silicone compounds are used together (method (b)), the blending ratio of the second silicone compound, (second silicone compound)/(first silicone compound + second silicone compound), is preferably 0.05 to 0.5 by molar ratio. The hydrophobicity of the product may decrease at a blending ratio of less than 0.05, while the periodic structure thereof may be disturbed at a ratio of more than 0.5.

[0042] Examples of the pH adjusters for use in the present invention include acids such as sulfuric acid and hydrochloric acid and alkalis such as sodium hydroxide and ammonia. The pH of the reaction solution in the production process is preferably adjusted in the range of 1 to 3 when an acid is used, and in the range of 10 to 13 when an alkali is used.

[0043] In regard to the blending ratios of respective components for production of the mesoporous silica according to the present invention and the complex thereof, the blending ratio of the pH adjuster (sodium hydroxide) to the Si source (sodium hydroxide/Si source, molar ratio) is preferably 0.2 to 0.7 and more preferably, 0.4 to 0.6. In addition, the blending ratio of the surfactant to the Si source (surfactant/Si source, molar ratio) is preferably 0.03 to 1.0 and more preferably 0.04 to 0.6.

[0044] Specifically, when the mesoporous silica is MCM-41, the ratio of sodium hydroxide/Si source (molar ratio) is preferably 0.4 to 0.6, and the ratio of the surfactant to the Si source (surfactant/Si source, molar ratio) is preferably 0.04 to 0.1. Alternatively when it is MCM-48, the ratio sodium hydroxide/Si source (molar ratio) is preferably 0.4 to 0.6, and the ratio of the surfactant to the Si source (surfactant/Si source, molar ratio) is preferably 0.4 to 0.6.

[0045] The temperature when the gel is formed during production of the mesoporous silica and the complex according to the present invention and the complex thereof is preferably in the range of room temperature to 30°C. If the temperature is higher, the gel may not be distributed into the micropores of porous supporting material.

[0046] The reaction temperature during production of the mesoporous silica and the

complex according to the present invention and the complex thereof is preferably 20 to 180°C, and a reaction period of 48 hours is preferable at 90°C.

[0047] The baking during production of the mesoporous silica and the complex according to the present invention and the complex thereof is preferably performed at a temperature of 300 to 500°C, and a baking period of 5 hours is preferable at 500°C.

[0048]

[EXAMPLE] Hereinafter, the present invention will be described in more detail with reference to EXAMPLEs, but it should be understood that the present invention is not restricted by these EXAMPLEs at all.

#### [0049] EXAMPLE 1

Into a beaker, placed were 44 g of ion-exchange water, 5.83 g of a surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), and 5.0 g of a pH adjuster of 4 mol/L NaOH; and the mixture was stirred at 30°C (solution 1). After 30 minutes, a base material previously immersed in 8.33 g of tetraethyl orthosilicate (TEOS) was added to the solution 1 together with the TEOS, and the mixture was stirred at 30°C for 2 hours. The resulting gel and base material were left in a tightly sealed container at 90°C for 72 hours. The gel thus formed in the precipitated particle form (used for measurement of micropore and micropore volumes) and the film-deposited base material (used for water adsorption test, hot water resistance test, and water/ethanol separation test) were removed from the tightly sealed container and baked at 500°C for 4 hours for removal of the surfactant. XRD diffraction analysis confirmed that the product was MCM-48. Blending ratios of respective components are summarized in Table 1.

[0050] The MCM-48 film thus formed was placed in a tightly sealed container; trimethylchlorosilane (TMCS) was added thereto; and the mixture was left therein at 90°C. After 24 hours, the MCM-48 was separated and then dried for 24 hours. The MCM-48 film containing an alkyl group having 1 to 6 carbons was analyzed in water adsorption test, hot water resistance test, and water/ethanol separation test. Results are summarized in

**Table 1.**

**[0051] COMPARATIVE EXAMPLE 1**

An MCM-48 film was prepared in a similar manner to **EXAMPLE 1**, except that the trimethylchlorosilane (TMCS) treatment was eliminated. Blending ratios of respective components are summarized in Table 1. In a similar manner to **EXAMPLE 1**, the MCM-48 film obtained was analyzed in water adsorption test, hot water resistance test, and water/ethanol separation test. Results are summarized in Table 1.

**[0052] EXAMPLES 2 to 4**

In a beaker, placed were 50 g of ion-exchange water, 0.364 g of a surfactant CTAB, and 2.5 g of a pH adjuster of 4 mol/L NaOH; and the mixture was stirred at 30°C for 30 minutes (solution 2). A mixed solution containing TEOS and methyl orthosilicate (MTES) prepared at a blending ratio shown in Table 1 and a porous alumina material previously immersed in the mixed solution was added to the solution 2; and the mixture was stirred at 30°C. After 2 hours, the gel and porous alumina material formed were separated and left in a tightly sealed container at 90°C for 72 hours. After removal from the tightly sealed container, the gel and the porous alumina material formed were baked at 500°C for 4 hours for removal of the surfactant. XRD diffraction analysis confirmed that the product was MCM-41. In a similar manner to **EXAMPLE 1**, the MCM-41 film containing an alkyl group having 1 to 6 carbons thus prepared was analyzed in water adsorption test, hot water resistance test, and water/ethanol separation test. Results are summarized in Table 1.

**[0053] COMPARATIVE EXAMPLE 2**

An MCM-41 film was prepared in a similar manner to **EXAMPLE 2**, except that the methyl orthosilicate (MTES) used in **EXAMPLE 2** was eliminated. Blending ratios of respective components are summarized in Table 1. In a similar manner to **EXAMPLE 1**, the MCM-41 film obtained was also analyzed in water adsorption test, hot water resistance test, and water/ethanol separation test. Results are summarized in Table 1.

[0054]

[Table 1]

		EXAMPLE				COMPARATIVE	
		1	2	3	4	1	2
Si source (1)	Kind	TEOS	TEOS	TEOS	TEOS	TEOS	TEOS
	Amount (g)	8.33	3.75	3.12	2.08	8.33	4.17
Si source (2)	Kind	—	MTEs	MTEs	MTEs	—	—
	Amount (g)	—	0.36	0.89	1.78	—	—
(1) / ((1) + (2))		—	0.1	0.25	0.5	—	—
Surfactant	Kind	CTAB	CTAB	CTAB	CTAB	CTAB	CTAB
	Amount (g)	5.83	0.364	0.364	0.364	5.83	0.364
pH adjustor	Kind	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH
	Amount (g)	5.0	2.5	2.5	2.5	5.0	2.5
Hydrophobizing agent		TMCS	—	—	—	—	—
Product	Kind	MCM-48	MCM-41	MCM-41	MCM-41	MCM-48	MCM-41
	Mesopore size (nm)	2.6	2.4	1.8	1.2	2.4	2.7
	Mesopore volume cc/g	0.8	0.7	0.5	0.4	0.9	0.8
Water adsorption test (hydrophobicity index)		Less than 50 cc/gSTP	Less than 50 cc/gSTP	Less than 50 cc/gSTP	Less than 50 cc/gSTP	350 cc/gSTP	350 cc/gSTP
Hot water resistance test		Structure preservation	Structure preservation	Structure preservation	Structure preservation	Structural breakdown	Structural breakdown
Water/ethanol separation test by pervaporation	Ethanol	1.10				2.95	
	Water	3.48				28.95	
	Separation factor	7.3				2.3	

(Note) In the water/ethanol separation test of Table 1, the unit of ethanol is [mmol/m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>] and the unit of water is [mmol/m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>]; the separation factor means a ratio of (ethanol/water); the temperature is room temperature; and a mixture solution of 10% ethanol and 90% water was used.

[0055] Measurement of the micropore diameter and volume of the product, water adsorption test, hot water resistance test, and water/ethanol separation test were performed as described below.

The micropore diameter was calculated by BJH method from the adsorption isotherm of N<sub>2</sub> at 77K. The micropore volume was calculated from the amount of N<sub>2</sub> absorbed at 77K.

Water adsorption test: A sample was placed in an air having an arbitrary water vapor pressure (p/p<sub>0</sub>), and the increase in the weight of sample was designated as the amount of water adsorbed. The test conducted was performed after the sample was previously

dried at 200°C for 2 hours.

**Hot water resistance test:** A mesoporous film formed on a porous alumina material was placed in a pressure container together with water, and the mixture was left at 90°C for 72 hours. Preservation or breakdown of the structure was determined by visual observation.

**Water/ethanol separation test:** The test was performed according to pervaporation method. Specifically, half of a film was immersed in an aqueous ethanol solution (supply side), and the other half was sucked under reduced pressure by using a vacuum pump (permeation side). The permeate was collected in a liquid nitrogen trap and analyzed quantitatively by TCD gas chromatography.

[0056] The tests above revealed the followings.

**Water adsorption test:** The amounts of water absorbed in EXAMPLEs 1 to 4 were smaller than those in COMPARATIVE EXAMPLEs 1 and 2. The results confirmed that an alkyl group having 1 to 6 carbons was introduced onto the internal surface of micropores and thus the surface was hydrophobilized in the case of EXAMPLEs 1 to 4.

[0057] **Hot water resistance test:** As shown in Figs. 1(a) and 1(b), the mesoporous silica obtained in EXAMPLE 1 retained its original structure [Fig. 1(a)], while the mesoporous silica obtained in COMPARATIVE EXAMPLE 1 had a destructed structure [Fig. 1(b)] .

[0058] **Water/ethanol separation test:** The tests confirmed that the mesoporous silicas obtained in EXAMPLEs 1 to 4 had a higher ethanol selectivity than that of the mesoporous silicas obtained in COMPARATIVE EXAMPLEs 1 and 2.

[0059] [Advantageous Effects of the Invention]

As described above, the present invention provides a film-shaped mesoporous silica and a mesoporous silica complex that are superior both in selectivity to water/oil system and permeability (flux), superior also in thermal stability (hot water resistance), and favorably used as a ceramic film such as a separation film or the like especially in the food processing and other industries where a hot-water sterilization treatment or the like is

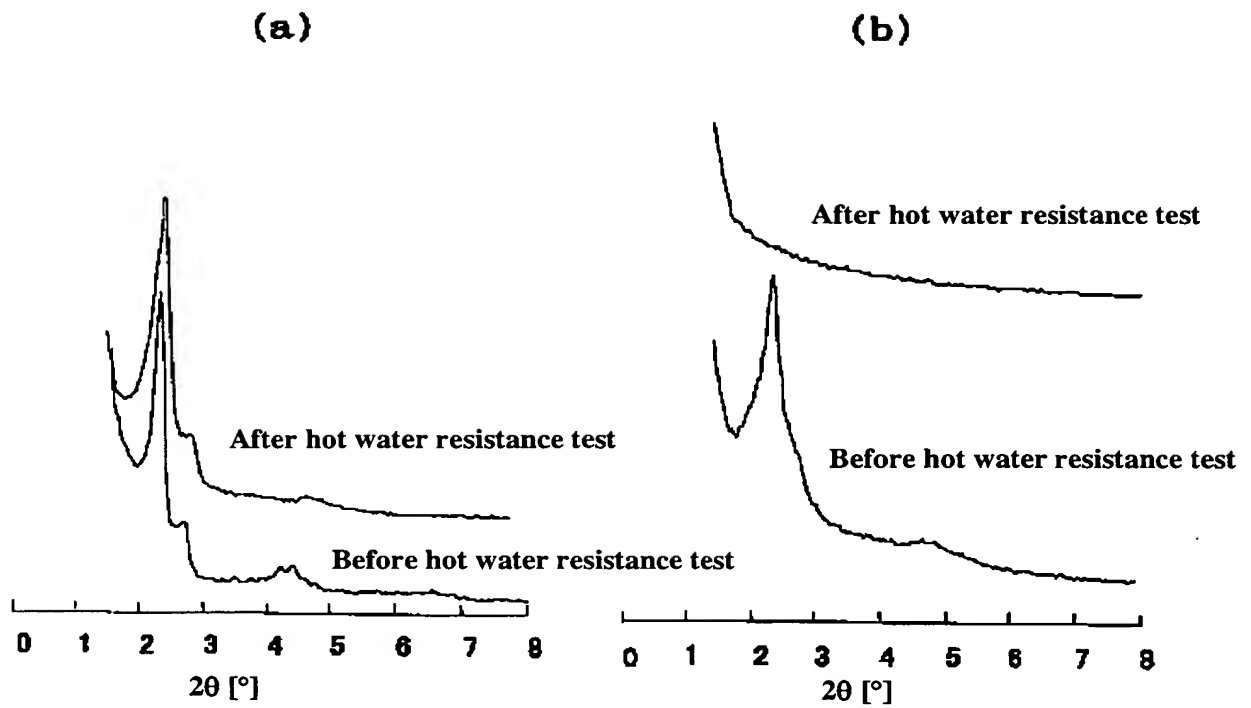
**required, and a method of producing the same.**

**[Brief Description of the Drawings]**

**[Fig. 1] A graph showing X-ray diffraction patterns of mesoporous silicas before and after hot water resistance test.**



Fig. 1



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-241124

(P2002-241124A)

(43) 公開日 平成14年8月28日 (2002.8.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 1 B 37/02		C 0 1 B 37/02	4 D 0 0 6
B 0 1 D 61/36		B 0 1 D 61/36	4 G 0 7 3
71/02		71/02	

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-33191(P2001-33191)

(22) 出願日 平成13年2月9日 (2001.2.9)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成12年8月12日  
発行の「化学工学会第33回秋季大会 (2000) 研究発表講  
演要旨集」に発表

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(71) 出願人 501057552

上山 惟一

兵庫県宝塚市花屋敷つつじガ丘6-28-  
307

(72) 発明者 西山 盛和

大阪府豊中市築原町1-8-43-307

(72) 発明者 江頭 靖幸

大阪府箕面市箕面5-14-30-401

(74) 代理人 100088616

弁理士 渡邊 一平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メソポーラスシリカ、メソポーラスシリカ複合体及びそれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 水／油系に対する選択性及び透過性（フラックス）のいずれにも優れるとともに、熱安定性（耐熱水性）にも優れ、特に、熱水殺菌処理等を施す必要のある食品工業分野等において分離膜等のセラミック膜として好適に用いられる膜状のメソポーラスシリカ、メソポーラスシリカ複合体及びそれらの効率的な製造方法を提供する。

【解決手段】 その表面に官能基を有する均一なメソ孔（細孔）を備え、かつ、規則的周期構造を有する膜状のメソポーラスシリカであって、前記メソ孔の表面官能基に疎水性基を導入してなることを特徴とするメソポーラスシリカ。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 その表面に官能基を有する均一なメソ孔（細孔）を備え、かつ、規則的周期構造を有する膜状のメソポーラスシリカであって、前記メソ孔の表面官能基に疎水性基を導入してなることを特徴とするメソポーラスシリカ。

【請求項2】 前記疎水性基が、炭素数が1～6のアルキル基である請求項1に記載のメソポーラスシリカ。

【請求項3】 前記メソ孔径が1.0～3.0nmで、かつ、メソ孔容積が0.5～1.0cc/gである請求項1又は2に記載のメソポーラスシリカ。

【請求項4】 水吸着量試験における疎水性指標〔 $(p/p_0) = 0.9$ における水の吸着量〕が50cc/g STP以下である請求項1～3のいずれかに記載のメソポーラスシリカ。

【請求項5】 90℃で72時間水熱雰囲気中にさらした場合であっても、前記メソポーラスシリカの規則的周期構造が破壊されることなく維持される請求項1～4のいずれかに記載のメソポーラスシリカ。

【請求項6】 水/エタノール分離パーバレーション試験における水/エタノール分離指数が、7以上である請求項1～5のいずれかに記載のメソポーラスシリカ。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の膜状のメソポーラスシリカが、多孔質支持体上に積層されてなるメソポーラスシリカ複合体。

【請求項8】 界面活性剤を含む溶液と、Si源を含む溶液又は分散液とを混合、攪拌し、生成したゲルを密閉容器に入れ、所定温度で保持した後、焼成して界面活性剤を除去し、得られたメソポーラス体を所定温度で疎水化处理することを特徴とするメソポーラスシリカの製造方法。

【請求項9】 前記疎水化处理が、前記メソポーラス体を密閉容器に入れ、その中に疎水化剤を前記メソポーラス体が浸漬する程加え、60℃以上の温度で保持するものである請求項8に記載のメソポーラスシリカの製造方法。

【請求項10】 多孔質支持体をSi源を含む溶液又は分散液中に浸し、前記多孔質支持体を、前記Si源を含む溶液又は分散液ともども、界面活性剤を含む溶液に加え、生成したゲル及び前記多孔質支持体を密閉容器に入れ、所定温度で保持した後、焼成して界面活性剤を除去し、得られたメソポーラス体を所定温度で疎水化处理することを特徴とするメソポーラスシリカ複合体の製造方法。

【請求項11】 前記疎水化处理が、前記メソポーラス体を密閉容器に入れ、その中に疎水化剤を前記メソポーラス体が浸漬する程加え、60℃以上の温度で保持するものである請求項10に記載のメソポーラスシリカ複合体の製造方法。

【請求項12】 界面活性剤を含む溶液と、疎水性基を有するSi源を含む溶液又は分散液とを混合、攪拌し、生成したゲルを密閉容器に入れ、所定温度で保持した後、焼成することを特徴とするメソポーラスシリカの製造方法。

【請求項13】 多孔質支持体を、疎水性基を有するSi源を含む溶液又は分散液中に浸し、前記多孔質支持体を、前記Si源を含む溶液又は分散液ともども、界面活性剤を含む溶液に加え、生成したゲル及び前記多孔質支持体を密閉容器に入れ、所定温度で保持した後、焼成して界面活性剤を除去することを特徴とするメソポーラスシリカ複合体の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、メソポーラスシリカ、メソポーラスシリカ複合体及びそれらの製造方法に関する。さらに詳しくは、水/油系に対する選択性及び透過性（フラックス）のいずれにも優れるとともに、熱安定性（耐熱水性）にも優れ、特に、熱水殺菌処理等を施す必要のある食品工業分野等において分離膜等のセラミック膜として好適に用いられるメソポーラスシリカ、メソポーラスシリカ複合体及びそれらの効率的な製造方法に関する。

**【0002】**

【従来の技術】 近年、MCM-41（特開平5-503499号公報参照）やFSM-16（J. Am. Chem. Soc., 114, 10834, 1992参照）に代表される、均一なメソ孔（細孔径）を有するメソポーラスシリカが注目されている。メソポーラスシリカは、界面活性剤のミセル構造を鋳型として合成されるため、ナノサイズの同一細孔径が周期的な配列をした構造を備え、その細孔径の大きさは界面活性剤の炭素鎖長に依存する。従って、メソポーラスシリカは、細孔径が均一であるとともに、その細孔径を適宜制御することができるという特色を有している。このメソポーラスシリカを膜化してメソポーラスシリカ膜としたものは、上述の特色により、高分画能の分離膜や高性能の触媒担体となることが期待され、その合成法が提案されている（例えば、Chem. Commun., 2147, 1998及びJ. Memb. Sci., 182, 235, 2001）。

【0003】 上記メソポーラスシリカ膜に限らずおよそ無機膜は一般に、有機高分子膜と比べ、耐薬品性、機械的強度の面で優れており、近年、様々な用途で使用されている。中でも、ゼオライトの一種であるシリカライトは、水/油系に対して、高い油選択性を示すことから、パーバレーション膜としての利用が考えられている。例えば、シリカライト膜を疎水化したもの（「膜」, 22, 205, 1997）、MCM-41、MCM-48粒子をシリル化したもの（J. Phys.

Chem., B, 101, 9436, 1997)、及びシリル化MCM-41粒子を直接合成したもの(Chem. Lett. 1, 1999)等が提案されている。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、シリカライトの孔は小さいため、フラックス(透過性)が低いという問題がある。フラックスを高くするには、孔の大きな多孔体を用いる必要があるが、その場合、選択性は低下することになる。このようにフラックス(透過性)の向上と選択性の向上とは二律背反の関係にあり、両者をともに満足するパーペーバレーション無機膜は未だ得られていないのが現状である。

【0005】 また、メソポーラスシリカについては、その粒子をシリル化したものは提案されているものの、それを膜状にしたものでフラックス(透過性)の向上と選択性の向上をともに満足するものは未だ得られていないのが現状である。

【0006】 また、メソポーラスシリカは熱安定性(耐熱水性)に乏しく、熱水殺菌処理等を施す必要がある食品工業分野等において有効に用いることができないという問題がある。

【0007】 本発明は上述の問題に鑑みてなされたものであり、水/油系に対する選択性及び透過性(フラックス)のいずれにも優れるとともに、熱安定性(耐熱水性)にも優れ、特に、熱水殺菌処理等を施す必要がある食品工業分野等において分離膜等のセラミック膜として好適に用いられる膜状のメソポーラスシリカ、メソポーラスシリカ複合体及びそれらの効率的な製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は上記目的を達成するため鋭意研究した結果、フラックスと選択性との二律背反を克服するためには、すなわち、フラックスを高く維持しつつ選択性を高めるためには、メソ孔を一定の大きさを有するものにするるとともに選択性を高めるべくメソ孔の内表面の疎水性を高める必要があること、及びメソポーラスシリカの構造破壊には水が関与していることが知られていることから熱安定性(耐熱水性)を向上させるためにもメソ孔の表面の疎水性を高める必要があることに着目し、メソ孔表面における官能基に疎水性基を導入してなるものとする(例えば、メソ孔表面のOH基を炭素数が1~6のアルキル基に置換することによって、上記目的を達成することができる)を見出し本発明を完成させた。すなわち、本発明によって、下記のメソポーラスシリカ、メソポーラスシリカ複合体及びそれらの製造方法が提供される。

【0009】 [1] 表面に官能基を有する均一なメソ孔(細孔)を備え、かつ、規則的周期構造を有する膜状のメソポーラスシリカであって、前記メソ孔の表面官能基に疎水性基を導入してなることを特徴とするメソポー

ラスシリカ。

【0010】 [2] 前記疎水性基が、炭素数が1~6のアルキル基である前記[1]に記載のメソポーラスシリカ。

【0011】 [3] 前記メソ孔径が1.0~3.0nmで、かつ、メソ孔容積が0.5~1.0cc/gである前記[1]又は[2]に記載のメソポーラスシリカ。

【0012】 [4] 水吸着量試験における疎水性指標 $[(p/p_0)=0.9]$ における水の吸着量が、50cc/g STP以下である前記[1]~[3]のいずれかに記載のメソポーラスシリカ。

【0013】 [5] 90℃で72時間水熱雰囲気さらした場合であっても、前記メソポーラスシリカの規則的周期構造が破壊されることなく維持される前記[1]~[4]のいずれかに記載のメソポーラスシリカ。

【0014】 [6] 水/エタノール分離パーペーバレーション試験における水/エタノール分離指数が7以上である前記[1]~[5]のいずれかに記載のメソポーラスシリカ。

【0015】 [7] 前記[1]~[6]のいずれかに記載の膜状のメソポーラスシリカが、多孔質支持体上に積層されてなるメソポーラスシリカ複合体。

【0016】 [8] 界面活性剤を含む溶液と、Si源を含む溶液又は分散液とを混合、攪拌し、生成したゲルを密閉容器に入れ、所定温度で保持した後、焼成して界面活性剤を除去し、得られたメソポーラス体を所定温度で疎水化处理することを特徴とするメソポーラスシリカの製造方法。

【0017】 [9] 前記疎水化处理が、前記メソポーラス体を密閉容器に入れ、その中に疎水化剤を前記メソポーラス体が浸漬する程加え、60℃以上の温度で保持するものである前記[8]に記載のメソポーラスシリカの製造方法。

【0018】 [10] 多孔質支持体をSi源を含む溶液又は分散液中に浸し、前記多孔質支持体を、前記Si源を含む溶液又は分散液ともども、界面活性剤を含む溶液に加え、生成したゾル及び前記多孔質支持体を密閉容器に入れ、所定温度で保持した後、焼成して界面活性剤を除去し、得られたメソポーラス体を所定温度で疎水化处理することを特徴とするメソポーラスシリカ複合体の製造方法。

【0019】 [11] 前記疎水化处理が、前記メソポーラス体を密閉容器に入れ、その中に疎水化剤を前記メソポーラス体が浸漬する程加え、60℃以上の温度で保持するものである前記[10]に記載のメソポーラスシリカ複合体の製造方法。

【0020】 [12] 界面活性剤を含む溶液と、疎水性基を有するSi源を含む溶液又は分散液とを混合、攪拌し、生成したゲルを密閉容器に入れ、所定温度で保持した後、焼成することを特徴とするメソポーラスシリカ

の製造方法。

【0021】 [13] 多孔質支持体を、疎水性基を有する Si 源を含む溶液又は分散液中に浸し、前記多孔質支持体を、前記 Si 源を含む溶液又は分散液ともども、界面活性剤を含む溶液に加え、生成したゲル及び前記多孔質支持体を密閉容器に入れ、所定温度で保持した後、焼成して界面活性剤を除去することを特徴とするメソポーラスシリカ複合体の製造方法。

【0022】

【発明の実施の形態】 以下、本発明のメソポーラスシリカ、メソポーラスシリカ複合体及びそれらの製造方法の実施の形態を具体的に説明する。

【0023】 本発明のメソポーラスシリカは、その表面に官能基を有する均一なメソ孔（細孔）を備え、かつ、規則的周期構造を有する膜状のメソポーラスシリカであって、メソ孔の表面官能基に疎水性基を導入してなることを特徴とする。

【0024】 本発明に用いられる疎水性基としては、例えば、炭素数が 1～6 のアルキル基を挙げることができる。

【0025】 また、このような疎水性基を、メソポーラスシリカの表面官能基に導入する疎水化剤としては、例えば、シリル化剤として、トリメチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン、ジメチルクロロシラン等を挙げることができる（以上の化合物は、後述する本発明のメソポーラスシリカの製造方法のうちの（a）法で用いられる）。

【0026】 また、疎水性基、例えば、炭素数が 1～6 のアルキル基を直接に、メソポーラスシリカに導入する方法としては、Si 源として後述するアルキル化されたシリコン含有化合物（例えば、オルト珪酸メチル等）を用いることを挙げることができる（以上の化合物は、後述する本発明のメソポーラスシリカの製造方法のうちの（b）法で用いられる）。

【0027】 また、後述する水吸着量試験における疎水性指標  $[(p/p_0) = 0.9]$  における水の吸着量が、50 cc/g STP 以下であることが好ましい。

【0028】 また、本発明のメソポーラスシリカは、後述する水／エタノール分離試験における分離指数が、7 以上であることが好ましい。

【0029】 さらに、本発明のメソポーラスシリカは、後述する耐熱水試験で、メソポーラスシリカの規則的周期構造が破壊されることなく維持されることが好ましい。

【0030】 本発明は、上述の膜状のメソポーラスシリカを多孔質支持体上に積層してなるメソポーラスシリカ複合体としたものであってもよい。

【0031】 本発明に用いられる多孔質支持体としては、例えば、アルミナ、コーゼライト、ジルコニア、チタニア、ステンレス等の多孔質体を挙げることができ

る。

【0032】 本発明のメソポーラスシリカの製造方法としては、（a）法及び（b）法の二つの方法を挙げることができる。

【0033】 （a）法は、界面活性剤を含む溶液と、Si 源を含む溶液又は分散液とを混合、攪拌し、生成したゲルを密閉容器に入れ、所定温度で保持した後、焼成して界面活性剤を除去し、得られたメソポーラス体を所定温度で疎水化処理（疎水性基の導入）することを特徴とする。

【0034】 その疎水化処理方法としては、メソポーラス体を密閉容器に入れ、その中に疎水化剤をメソポーラス体が浸漬する程加え、60℃以上の温度で保持することを挙げることができる。疎水化剤としては上述のものをを用いることができる。

【0035】 このような（a）法を用いたメソポーラスシリカ複合体の製造方法としては、多孔質支持体を Si 源を含む溶液又は分散液中に浸し、多孔質支持体を、Si 源を含む溶液又は分散液ともども、界面活性剤を含む溶液に加え、生成したゲル及び多孔質支持体を密閉容器に入れ、所定温度で保持した後、焼成して界面活性剤を除去し、得られたメソポーラス体を所定温度で疎水化処理することを特徴とするものを挙げることができる。

【0036】 その疎水化処理としては、メソポーラス体を密閉容器に入れ、その中に疎水化剤をメソポーラス体が浸漬する程加え、60℃以上の温度で保持することを挙げることができる。疎水化剤としては上述のものをを用いることができる。

【0037】 （b）法は、界面活性剤を含む溶液と、疎水性基、例えば、炭素数が 1～6 のアルキル基を有する Si 源を含む溶液又は分散液とを混合、攪拌し、生成したゲルを密閉容器に入れ、所定温度で保持した後、焼成することを特徴とする。

【0038】 このような（b）法を用いたメソポーラスシリカ複合体の製造方法としては、多孔質支持体を、疎水性基、例えば、炭素数が 1～6 のアルキル基を有する Si 源を含む溶液又は分散液中に浸し、多孔質支持体を、Si 源を含む溶液又は分散液ともども、界面活性剤を含む溶液に加え、生成したゲル及び多孔質支持体を密閉容器に入れ、所定温度で保持した後、焼成して界面活性剤を除去することを特徴とするものを挙げることができる。

【0039】 上述の複合体の製造方法によって、多孔質支持体上に、直径が 1.0～3.0 nm のメソポーラスシリカからなる薄膜を形成することができる。この薄膜は、手で触れても剥離することがなく、また、選択性及び透過性のいずれにも優れるとともに、熱安定性にも優れている。

【0040】 本発明に用いられる界面活性剤として

は、例えば、セチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB)、セチルトリメチルアンモニウム、セチルトリメチルホスホニウム、オクタデシルトリメチルホスホニウム、ベンジルトリメチルアンモニウム、セチルピリジニウム、ミリスチルトリメチルアンモニウム、デシルトリメチルアンモニウム、ドデシルトリメチルアンモニウム、ジメチルジドデシルアンモニウム等を挙げることができる。

【0041】 本発明に用いられる Si 源としては、例えば、コロイダルシリカ、ケイ酸ソーダ、シリコンアルコキシド、テトラメチルアンモニウムシリケート、テトラエチルオルソシリケート (TEOS) 等の第 1 のシリコン化合物、及び、オルト珪酸メチル、オルト珪酸エチル、オルト珪酸ブチル等の第 2 のシリコン化合物を挙げることができる。(a) 法の場合、第 1 のシリコン化合物を単独で用いるが、(b) 法の場合、第 1 のシリコン化合物及び第 2 のシリコン化合物の両方を用いる。第 1 のシリコン化合物及び第 2 のシリコン化合物の両方を用いる場合 (b) 法) における第 2 のシリコン化合物の配合割合はモル比で、第 2 のシリコン化合物 / (第 1 のシリコン化合物 + 第 2 のシリコン化合物) = 0.05 ~ 0.5 が好ましい。0.05 未満であると、疎水性が低下し、0.5 を超えると、周期的構造性が低下することがある。

【0042】 本発明に用いられる pH 調整剤としては、例えば、硫酸、塩酸等の酸、水酸化ナトリウム、アンモニア等のアルカリを挙げることができる。なお、製造工程における反応溶液の pH は、酸を用いる場合、1 ~ 3、又は、アルカリを用いる場合、10 ~ 13 の範囲に調整することが好ましい。

【0043】 本発明のメソポーラスシリカ及びその複合体を製造する場合の各配合成分の配合割合としては、pH 調整剤 (水酸化ナトリウム) と Si 源との割合 (水酸化ナトリウム / Si 源 : モル比) として、0.2 ~ 0.7 が好ましく、0.4 ~ 0.6 がさらに好ましい。また、界面活性剤と Si 源との割合 (界面活性剤 / Si 源 : モル比) として、0.03 ~ 1.0 が好ましく、0.04 ~ 0.6 がさらに好ましい。

【0044】 具体的には、メソポーラスシリカが MCM-41 の場合は、(水酸化ナトリウム / Si 源 : モル比) = 0.4 ~ 0.6、界面活性剤と Si 源との割合 (界面活性剤 / Si 源 : モル比) = 0.04 ~ 0.1 が好ましい。MCM-48 の場合は、(水酸化ナトリウム / Si 源 : モル比) = 0.4 ~ 0.6、界面活性剤と Si 源との割合 (界面活性剤 / Si 源 : モル比) = 0.4 ~ 0.6 が好ましい。

【0045】 本発明のメソポーラスシリカ及びその複合体を製造する場合のゲルを生成させる温度条件としては、室温 ~ 30℃ が好ましい。この際の温度が高いと、多孔質支持体細孔の中まで原料が行き渡らないことがあ

る。

【0046】 本発明のメソポーラスシリカ及びその複合体を製造する場合の反応条件としては、20 ~ 180℃ の温度が好ましく、90℃ の場合、48 時間の保持時間が好ましい。

【0047】 本発明のメソポーラスシリカ及びその複合体を製造する場合の焼成条件としては、300 ~ 500℃ の温度が好ましく、500℃ の場合、5 時間の保持時間が好ましい。

【0048】

【実施例】 以下、本発明を実施例によって、さらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限を受けるものではない。

【0049】 実施例 1

ビーカーに、イオン交換水 44 g、界面活性剤としてのセチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB) 5.83 g、pH 調整剤としての 4 mol/l の NaOH 5.0 g を入れ、30℃ で攪拌した (溶液 1)。30 分後、テトラエチルオルソシリケート (TEOS) 8.33 g に浸漬しておいた基材を TEOS と共に、溶液 1 に加え、30℃ で 2 時間攪拌した。生成ゲル及び基材を密閉容器に入れ、90℃ で 72 時間放置した。沈殿した粒子状の生成ゲル (細孔径及び細孔容積の測定に使用) 及び膜が堆積した基材 (水吸着量試験、耐熱水試験、水 / エタノール分離試験に使用) を密閉容器から取り出した後、500℃ で 4 時間焼成し、界面活性剤を除去した。XRD 回折から生成物が、MCM-48 であることが確認された。各配合成分の割合を表 1 に示す。

【0050】 作製した MCM-48 膜を密閉容器に入れた後、トリメチルクロロシラン (TMCS) を入れ、90℃ で放置した。24 時間後、MCM-48 を取り出し、その後、24 時間乾燥させた。得られた炭素数が 1 ~ 6 のアルキル基含有 MCM-48 膜について、水吸着量試験、耐熱水試験、水 / エタノール分離試験を行った。その結果を表 1 に示す。

【0051】 比較例 1

実施例 1 において、トリメチルクロロシラン (TMCS) による処理をしなかったこと以外は実施例 1 と同様にした。各配合成分の割合を表 1 に示す。また、得られた MCM-48 膜について、実施例 1 と同様に水吸着量試験、耐熱水試験、水 / エタノール分離試験を行った。その結果を表 1 に示す。

【0052】 実施例 2 ~ 4

ビーカーに、イオン交換水 50 g、界面活性剤としての CTAB 0.364 g、pH 調整剤としての 4 mol/l の NaOH 2.5 g を加え、30℃ で 30 分間攪拌した (溶液 2)。表 1 に示す配合割合で調製した、TEOS とオルト珪酸メチル (MTES) との混合溶液及びあらかじめその混合溶液に浸漬しておいたアルミナ多孔体を、溶液 2 に加え、30℃ で攪拌した。2 時間後、

生成ゲル及びアルミナ多孔体を取り出し、密閉容器に入れ、90℃で72時間放置した。生成ゲル及びアルミナ多孔体を密閉容器から取り出した後、500℃で4時間焼成し、界面活性剤を除去した。XRD回折から生成物が、MCM-41であることが確認された。得られた炭素数が1～6のアルキル基含有MCM-41膜について、実施例1と同様に水吸着量試験、耐熱水試験、水／エタノール分離試験を行った。その結果を表1に示す。

#### 【0053】比較例2

		実施例				比較例	
		1	2	3	4	1	2
S1源(1)	種類	TEOS	TEOS	TEOS	TEOS	TEOS	TEOS
	量(g)	8.33	9.78	3.12	2.08	8.33	4.17
S1源(2)	種類	—	MTEOS	MTEOS	MTEOS	—	—
	量(g)	—	0.36	0.89	1.78	—	—
(1) / ((1) + (2))		—	0.1	0.25	0.5	—	—
界面活性剤	種類	CTAB	CTAB	CTAB	CTAB	CTAB	CTAB
	量(g)	5.83	0.364	0.364	0.364	5.83	0.364
pH調整剤	種類	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH
	量(g)	5.0	2.5	2.5	2.5	5.0	2.5
疎水化剤		TMCS	—	—	—	—	—
生成物	種類	MCM-48	MCM-41	MCM-41	MCM-41	MCM-48	MCM-41
	メソ孔径(nm)	2.6	2.4	1.8	1.2	2.4	2.7
	メソ孔容積(cc/g)	0.8	0.7	0.5	0.4	0.9	0.8
水吸着量試験(疎水性指標)		60cc/g STP以下	50cc/g STP以下	50cc/g STP以下	50cc/g STP以下	350cc/g STP	300cc/g STP
耐熱水試験		構造維持	構造維持	構造維持	構造維持	構造破壊	構造破壊
パーパーレーション法による水／エタノール分離試験	エタノール	1.10	—	—	—	2.95	—
	水	3.48	—	—	—	28.95	—
分離係数		7.3	—	—	—	2.3	—

(注) 表1中の水／エタノール分離試験において、エタノールの単位は[mmol/m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>]、水の単位は[mmol

/m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>]で、分離係数は(エタノール/水)を意味し、温度は室温で、混合溶媒として、エタノール10%、水9

0%のものを用いた。

【0055】 生成物のメソ孔径及びメソ孔容積の測定、水吸着量試験、耐熱水試験、水／エタノール分離試験は下記のようにして行った。

メソ孔径：77KにおけるN<sub>2</sub>の吸着等温線からBJH法により算出した。

メソ孔容積：77KにおけるN<sub>2</sub>の吸着量から算出した。

水吸着量試験：任意の水蒸気圧(p/p<sub>0</sub>)を含む空气中に試料を放置し、重量の増加分を吸着量とした。なお、試験は、試料をあらかじめ200℃で2時間乾燥したのち行った。

耐熱水試験：耐圧容器に、アルミナ多孔体上に成膜したメソポーラス膜を、水と共に入れ、90℃で、72時間放置し、構造が維持されるか破壊されるかを観察した。

水／エタノール分離試験：パーパーレーション法に準拠して試験を行った。すなわち、膜の片側をエタノール水溶液を浸し(供給側)、もう一つの片側を真空ポンプで減圧した(透過側)。透過成分を液体窒素トラップで捕集し、TCDガスクロマトグラフィーにより定量した。

【0056】 以上の試験から以下のことが確認された。

水吸着量試験について：実施例1～4の水吸着量は比較

実施例2において、オルト珪酸メチル(MTEOS)を入れなかったこと以外は実施例2と同様にした。各配合成分の割合を表1に示す。また、得られたMCM-41膜について、実施例1と同様に水吸着量試験、耐熱水試験、水／エタノール分離試験を行った。その結果を表1に示す。

【0054】

【表1】

例1～2のそれよりも少なかった。このことにより、実施例1～4の場合、メソ孔の内表面に炭素数が1～6のアルキル基が導入され、疎水化されたことが確認された。

【0057】 耐熱水試験について：図1(a)、(b)に示すように、実施例1で得られたメソポーラスシリカは構造を維持していたが(図1(a))、比較例1で得られたメソポーラスシリカは構造が破壊されていた(図1(b))ことが確認された。

【0058】 水／エタノール分離試験について：実施例1～4で得られたメソポーラスシリカは、比較例1～2で得られたメソポーラスシリカに比べ、高いエタノール選択性を示すことが確認された。

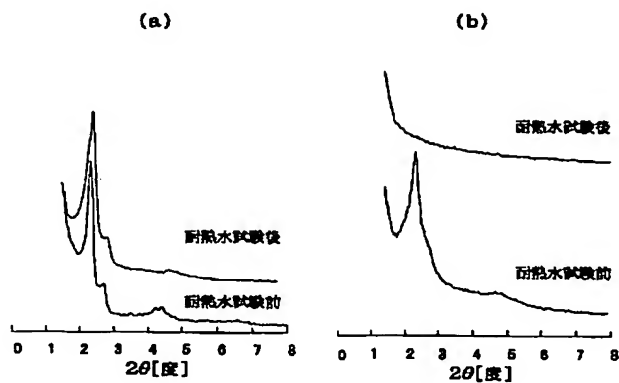
【0059】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明によって、水／油系に対する選択性及び透過性(フラックス)のいずれにも優れるとともに、熱安定性(耐熱水性)にも優れ、特に、熱水殺菌処理等を施す必要のある食品工業分野等において分離膜等のセラミック膜として好適に用いられる膜状のメソポーラスシリカ、メソポーラスシリカ複合体及びそれらの製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 耐熱水試験前後におけるメソポーラスシリカの X 線回折図を示すグラフである。

【図 1】



フロントページの続き

(72) 発明者 上山 惟一  
兵庫県宝塚市花屋敷つつじガ丘 6-28-  
307

F ターム (参考) 4D006 GA25 MA06 MA22 MB01 MB10  
MB15 MC03X MC86 NA45  
NA62 PC11  
4G073 BD01 BD11 BD18 CZ54 DZ02  
FA30 UA06 UB42